

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
“Национальный исследовательский университет ИТМО”

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**ЛАЗЕРНАЯ МАРКИРОВКА ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ С
НАНОЧАСТИЦАМИ: ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНЫЕ
ПРИМЕНЕНИЯ**

Автор Габышева Ульяна Евгеньевна _____
(Фамилия, Имя, Отчество) (Подпись)

Направление подготовки (специальность) 12.03.05 _____
(код, наименование)
Лазерная техника и лазерные технологии _____

Квалификация бакалавр _____
(бакалавр, магистр, инженер)*

Руководитель ВКР Сергеев М.М., к.т.н. _____
(Фамилия, И., О., ученое звание, степень) (Подпись)

Обучающийся Габышева Ульяна Евгеньевна
(ФИО полностью)

Группа L3416 Факультет/институт/кластер Факультет лазерной фотоники и оптоэлектроники

Направленность (профиль), специализация 12.03.05 Лазерная техника и лазерные технологии

ВКР принята “ ____ ” _____ 20 ____ г.

Оригинальность ВКР _____ %

ВКР выполнена с оценкой _____

Дата защиты “ ____ ” _____ 20 ____ г.

Секретарь ГЭК Федин Кирилл Александрович
(ФИО)

(подпись)

Листов хранения _____

Демонстрационных материалов/Чертежей хранения _____

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО"

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОП

Храмов В. Ю.

(Фамилия, И.О.)

_____ (подпись)

« ____ » « _____ » 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Обучающийся Габышева Ульяна Евгеньевна

(ФИО полностью)

Группа L3416 Факультет/институт/кластер Факультет лазерной фотоники и оптоэлектроники

Квалификация _____ бакалавр

(магистр, инженер, бакалавр)**

Направление подготовки 12.03.05 Лазерная техника и лазерные технологии

(код, название направления подготовки)

Направленность (профиль) образовательной программы Лазерные микро- и нанотехнологии

Специализация _____

Тема ВКР Лазерная маркировка прозрачных полимеров с наночастицами: физические принципы и возможные применения

Руководитель Сергеев Максим Михайлович, Университет ИТМО, ассистент, научный сотрудник ФЛФО, кандидат технических наук

(ФИО полностью, место работы, должность, ученая степень, ученое звание)

2 Срок сдачи студентом законченной работы до «1» «июня» 2020г.

3 Техническое задание и исходные данные к работе

1. Провести лазерную модификацию полиэтилентерефталата с красителем и наночастицами TiN;
2. Измерить спектральные характеристики образцов и вычислить их показатели преломления и экстинкции;
3. Определить оптические характеристики центров светорассеяния;
4. Исследовать структурные особенности областей лазерной обработки;
5. Изучить возможности применения лазерной маркировки ПЭТ на производстве.

4 Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)

1. Введение;
2. Обзор литературы;
3. Физические принципы лазерной модификации композитов с металлическими наночастицами на основе полиэтилентерефталата и расчет оптических характеристик;
 - 3.1. Изменение оптических характеристик;
 - 3.2. Механизмы формирования центров светорассеяния;
 - 3.3. Характеризация оптических свойств;
4. Заключение.

5 Перечень графического материала (с указанием обязательного материала)

1. Презентация;
2. Микрофотографии образцов;
3. Спектры пропускания и отражения образцов;
4. Результаты СЭМ-анализа;
5. Результаты вычисления показателя преломления, экстинкции и контраста.

6 Исходные материалы и пособия

1. E. Nichelatti, "Complex refractive index of a slab from reflectance and transmittance: Analytical solution," J. Opt. A Pure Appl. Opt., vol. 4, no. 4, pp. 400–403, 2002, doi: 10.1088/1464-4258/4/4/306.
2. P. C. S. Kasap, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2nd ed. 2017.

7 Дата выдачи задания «10» «октября» 2019г.

Руководитель ВКР _____
(подпись)

Задание принял к исполнению _____ «23» «декабря» 2019г.
(подпись)

АННОТАЦИЯ

ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Обучающийся Габышева Ульяна Евгеньевна
(ФИО)

Наименование темы ВКР: Лазерная маркировка прозрачных полимеров с наночастицами: физические принципы и возможные применения

Наименование организации, где выполнена ВКР НИУ ИТМО

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1 Цель исследования Исследование и описание механизмов лазерной маркировки полиэтилентерефталата с наночастицами нитрида титана.

2 Задачи, решаемые в ВКР проведение лазерной модификации полиэтилентерефталата с красителем и наночастицами; измерение спектральных характеристик образцов и вычисление их показателя преломления и экстинкции; определение оптических характеристик центров светорассеяния; исследование структурных особенностей областей лазерной обработки; изучение возможности применения лазерной маркировки полиэтилентерефталата на производстве.

3 Число источников, использованных при составлении обзора 32

4 Полное число источников, использованных в работе 34

5 В том числе источников по годам

Отечественных			Иностранных		
Последние 5 лет	От 5 до 10 лет	Более 10 лет	Последние 5 лет	От 5 до 10 лет	Более 10 лет
0	1	0	8	5	20

6 Использование информационных ресурсов Internet нет
(Да, нет, число ссылок в списке литературы)

7 Использование современных пакетов компьютерных программ и технологий (Указать, какие именно, и в каком разделе работы)

Пакеты компьютерных программ и технологий	Раздел работы
Origin	2
MathCAD	2

8 Краткая характеристика полученных результатов

Была показана возможность формирования контрастных изображений на ПЭТ с наночастицами TiN. Экспериментально подтверждено, что с увеличением плотности энергии лазерных импульсов происходило увеличение концентрации и размеров центров светорассеяния, снижение пропускания и зеркального отражения, а также увеличение диффузного отражения областей маркировки. Выявлено, что оптические характеристики областей лазерной обработки определялись оптическими свойствами центров светорассеяния, их концентрацией и размером. Центры светорассеяния представляли собой микро- и наноразмерные полости, окруженные в некоторых случаях кристаллической фазой. Контраст формируемых изображений определялся

объемной долей центров светорассеяния, которая зависела от режимов лазерного облучения, в данном случае, от плотности энергии падающего излучения.

9 Полученные гранты, при выполнении работы _____
(Название гранта)

10 Наличие публикаций и выступлений на конференциях по теме выпускной работы да
(Да, нет)

а) 1 Варламов П.В., Михайлова Ю.В., Габышева У.Е., Ажимов Д.В. Лазерная маркировка полимеров//Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО - 2019 – 2019

(Библиографическое описание публикаций)

2 Москвин М.К., Габышева У.Е., Михайлова Ю.В., Сергеев М.М., Одинцова Г.В., Чеботарев А.А. Laser marking of polymer composites//International Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies" (FLAMN-19). Book of Abstracts, IET - 2019, pp. 198

3 Габышева У.Е. Механизм формирования контрастных изображений в полимерах с наночастицами//Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО – 2020

б) 1 _____
(Библиографическое описание выступлений на конференциях)

2 _____

3 _____

Обучающийся _____
(ФИО) (подпись)

Руководитель ВКР _____
(ФИО) (подпись)

“ _____ ” _____ 20 ____ г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Краткая характеристика полиэтилентерефталата	11
1.1.1. Применение полиэтилентерефталата	11
1.1.2. Преимущественные особенности ПЭТ	11
1.2. Проблема утилизации ПЭТ	12
1.2.1. Восприятие ПЭТ покупателями	12
1.2.2. Объемы ПЭТ-отходов.....	13
1.2.3. Вторичное использование и подготовка ПЭТ-отходов к переработке.	14
1.2.4. Возможное решение одной из проблем переработки.....	15
1.3. Эtiquетирование.....	15
1.3.1. Традиционные методы нанесения информации.....	15
1.3.2. Лазерные технологии и их особенности.....	17
1.3.2.1. Решение вопроса этикетки.....	17
1.3.2.2. Преимущества лазерной маркировки.....	17
1.3.2.3. Используемые лазерные системы. Особенности взаимодействия полимера с излучением	19
1.3.2.4. Недостатки лазерной маркировки	20
1.3.2.5. Использование светопоглощающих добавок.....	21
1.4. Особенности структурной модификации ПЭТ в результате нагрева.....	26
1.4.1. Пять основных механизмов маркировки.....	26

1.4.1.1. Пенообразование и микротрещины.....	27
1.4.1.2. Изменение цвета.....	28
1.4.1.3. Обесцвечивание.....	28
1.4.1.4. Гравировка.....	29
1.4.1.5. Абляция.....	29
1.4.2. Образование пор вокруг светопоглощающих центров.....	31
ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ ПЭТ И РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	32
2.1. Материалы и методы.....	32
2.1.1. Объект исследования.....	32
2.1.2. Оборудование и методы исследования.....	32
2.2. Результаты и обсуждение.....	33
2.2.1. Изменение оптических характеристик.....	33
2.2.2. Механизмы формирования центров рассеяния света.....	38
2.2.3. Характеризация оптических свойств.....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	49

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из самых популярных материалов, который применяется для упаковки продуктов питания, различных напитков, бытовой химии и другой продукции. Ежедневно выбрасываются тонны упаковки, которые скапливаются на свалках, в океане, и только в лучшем случае попадают на перерабатывающие предприятия. Проблема переработки пластиковой упаковки – одна из самых актуальных на сегодняшний день.

Масштабное использование пластиковой упаковки обуславливается экономическим превосходством ПЭТ над другими материалами благодаря ряду преимуществ, если речь идет о производственных масштабах.

Таким образом, из вышесказанного следует, что отказ от ПЭТ-тары практически невозможен. Поэтому в данной работе описаны композиты на основе ПЭТ, внедрение которых в технологический процесс сделает производство экологически и экономически более выгодным.

Для технологий вторичной переработки любых материалов предпочтение отдается одноосновным материалам, что позволяет исключить или минимизировать этап сортировки. В настоящий момент большинство информации наносится не на изделие, а с помощью этикеток, что не целесообразно с точки зрения экологии и экономии. Предлагаемые в данной работе композиты, позволят исключить из производства процесс этикетирования, и тем самым упростят изготовление изделий и их обработку. С помощью композитных полимерных матриц становится возможным формирование изображения непосредственно в полимере без использования этикеток.

В настоящей работе представлена методика записи контрастных изображений под действием излучения волоконного лазера с длиной волны 1,07 мкм, для которой ПЭТ почти прозрачен, что позволяет добиться необходимого результата

путем воздействия излучения не на полимерную матрицу, а на добавляемые в композит частицы.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является исследование и описание механизмов лазерной маркировки полиэтилентерефталата с наночастицами нитрида титана.

Для достижения этой цели планируется решить следующие задачи:

- проведение лазерной модификации ПЭТ с красителем и наночастицами TiN;
- измерение спектральных характеристик образцов и вычисление их показателя преломления и экстинкции;
- определение оптических характеристик центров светорассеяния;
- исследование структурных особенностей областей лазерной обработки;
- изучение возможности применения лазерной маркировки ПЭТ на производстве.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Краткая характеристика полиэтилентерефталата

1.1.1. Применение полиэтилентерефталата

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является наиболее распространенным пластиком в ежегодно растущем мировом производстве. Универсальность применения позволила использовать ПЭТ в таких сферах как легкая и пищевая промышленность, приборостроение, медицина, машиностроение и других. [1]

ПЭТ или композитные материалы на его основе широко используются для упаковки продуктов питания, различных напитков, бытовой химии, для заморозки и для горячего наполнения, в качестве емкостей для микроволновой печи. Кроме того, ПЭТ применяется в виде защитного слоя для документов и карт. [2], [3]

1.1.2. Преимущественные особенности ПЭТ

Популярность пластмасс на рынке, в частности ПЭТ, возросла благодаря ряду преимуществ, которые позволяют снизить расходы и риски для компаний при производстве и транспортировке продукции, а также расширить возможности применения данного материала. К преимуществам ПЭТ относят устойчивость к механическим воздействиям, малый вес, прозрачность, подверженность окрашиванию, а также барьерные свойства для кислорода и углекислого газа.

Перечисленные свойства полимера позволили ПЭТ-таре вытеснить традиционные виды упаковки. [1], [2]

1.2. Проблема утилизации ПЭТ

1.2.1. Восприятие ПЭТ покупателями

В современном мире наблюдается рост продаж экологически чистых продуктов, что обусловлено повышением заинтересованности покупателей в решении проблем со здоровьем, окружающей средой и вопросах этики. В виду активного роста экологических тенденций перерабатываемая упаковка становится наиболее предпочтительной. Но несмотря на то, что пластиковая упаковка является экологически лучшим решением, даже с учетом сложности переработки, потребители считают пластик менее экологически выгодным материалом по сравнению со стеклом, бумагой и металлом. [4], [5]

1.2.2. Объемы ПЭТ-отходов

В виду широкого спектра областей, где могут применяться изделия из ПЭТ, в результате их производства и дальнейшего использования образуется большое количество отходов, десятки тысяч тонн в год. Основная масса ПЭТ-тары производится в виде пластиковых бутылок для напитков, что особенно характерно для России. Причем отходы формируются не только в результате использования потребителями, но и в процессе самого производства ПЭТ-тары.[1]

Объемы упаковки в мировом масштабе еще в 2013 году были оценены в 207 млн. тонн. На данный момент это число значительно увеличилось. По данным S. Boesen и др. покупатели переходят с покупки сыпучих на покупку произведенных, упакованных товаров, что по оценкам Фонда Эллен Макартур (EMF), приведет к увеличению упаковки на 47% (по весу) на развивающихся рынках к 2025 году по сравнению с 2012 годом. [4]

Растущее количество отходов и повышение заинтересованности покупателей и компаний в экологической безопасности требуют решений вопросов по переработке ПЭТ.

1.2.3. Вторичное использование и подготовка ПЭТ-отходов к переработке

Возможность переработки ПЭТ-отходов также относится к преимущественным особенностям рассматриваемого полимера. Повторное использование ПЭТ подразумевает производство пластиковых бутылок, пленок и волокон.[1]

Несмотря на возможность вторичного использования ПЭТ процесс переработки затрудняется, так как отходы необходимо очищать от загрязнений и отделять от примесных материалов. Такая подготовка ПЭТ-отходов сильно увеличивает затраты, что приводит к превышению стоимости первичного сырья. Сбор, сортировка и очистка от загрязнений являются дополнительными этапами на производстве и приводят к росту затрат на дополнительное оборудование, энергию, ручной труд и другие ресурсы. [1]

1.2.4. Возможное решение одной из проблем переработки

На основании вышесказанного можно сделать вывод об актуальности создания методов, технологий и материалов, которые позволили бы упростить процесс переработки, что благотворно повлияет на экономическую и экологическую ситуацию. В качестве одного из возможных решений в данной работе описывается отказ от использования дополнительных объемов материалов путем перехода от производства традиционной этикетки к «лазерной этикетке».

1.3. Эtiquетирование

1.3.1. Традиционные методы нанесения информации

Этикетка является важной частью продукта. Она содержит информацию о производителе, состав, инструкцию по применению, идентификационный номер, декоративные элементы, такие как фотографии и логотипы компании, штрих коды и др.

К традиционным методам этикетирования пластиковых изделий относятся струйная печать, штамповка, нанесение отдельно созданной этикетки, химическое

травление, тиснение, шелкография и пантографическая печать. Перечисленные способы имеют ряд следующих недостатков, которые отрицательно влияют на экологию и процесс переработки ПЭТ-отходов:

- использование дополнительных объемов материалов и расходы на них,
- механическое воздействие на материал, приводящее к нарушению структуры полимерной матрицы,
- низкое качество изображения,
- отсутствие контрастности,
- малый срок службы составляющих частей аппаратуры,
- низкая устойчивость к механическим воздействиям,
- ограниченная форма поверхности продукции,
- сложность перестройки оборудования при постоянно меняющейся информации, например, кодов,
- воздействие применяемых химических веществ на окружающую среду,
- дополнительный этап «сушки» красителей.

Основными проблемами являются образование большего количества отходов и осложнение процесса подготовки к вторичной переработке в виду включения этапа очистки от этикетки. [6]–[8], [14]

1.3.2. Лазерные технологии и их особенности

1.3.2.1. Решение вопроса этикетки

В настоящее время ряд приведенных проблем при создании этикетки был решен с помощью лазера. Поскольку лазерная маркировка была успешно использована на большом количестве металлов, оказалось логичным решением использовать лазеры, достаточно мощные для нагрева, плавления, обесцвечивания и т.п., для маркировки более чувствительных к нагреванию пластмасс или полимеров.[9]

1.3.2.2. Преимущества лазерной маркировки

Методы лазерной маркировки имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными. Список типичных преимуществ включает в себя: [6], [8], [10]–[16]

- отсутствие искажений символов и износа оборудования, поскольку метод является бесконтактным,
- легкая автоматизация и интеграция лазерной установки в высокопроизводительные высокоскоростные линии,

- высокая скорость обработки,
- возможность управления лазерной установкой с помощью компьютерной системы,
- долговечность и устойчивость лазерных меток к истиранию,
- возможность создания поверхностных и глубоких лазерных меток,
- возможность маркировки криволинейной поверхности
- чистый процесс, не требуются печатные краски, чернила или кислоты, которые могут загрязнить продукт,
- отсутствует процесс сушки,
- отсутствие расходов на дополнительные объемы материалов, таких как красители и бумажные или полимерные основы для создания этикеток, так как информация наносится непосредственно на продукт,
- возможность быстрого изменения символов и шрифтов с помощью программного обеспечения,
- низкие эксплуатационные расходы,
- изображения невозможно удалить, не повредив продукт, что идеально подходит для обеспечения безопасности,
- процесс лазерной маркировки не требует какой-либо обработки поверхности.

1.3.2.3. Используемые лазерные системы. Особенности взаимодействия полимера с излучением

В целях лазерной модификации полимеров наиболее распространенными являются CO₂-лазер (длина волны 10,6 мкм), Nd: YAG-лазер (длина волны 1,064 мкм или 0,532 мкм) и эксимерный лазер (длина волны 0,193 мкм – 0,351 мкм). [15], [17]

Nd: YAG-лазеры

Nd: YAG-лазеры используются в промышленности для замены этикеток и подобных способов нанесения информации на непрозрачных материалах с 90-х годов. Механизм маркировки основывается на тепловых явлениях для удаления материала путем гравировки поверхности или для изменения цвета поверхности материала.

Длины волн Nd: YAG-лазеров находятся в видимом или ближнем инфракрасном диапазонах, что ограничивает возможность применения указанных лазеров для маркировки прозрачных материалов, например, ПЭТ. [18]

CO₂-лазеры

CO₂-лазеры дают лишь слабую, едва различимую маркировку даже при очень высоких уровнях мощности. Если увеличить мощность излучения, пластик может испаряться в облученной области, в результате чего получается гравировка, а не видимая графическая маркировка. Абляция материала на поверхности делает продукт более хрупким, в результате чего они не могут использоваться для целого ряда применений; из-за большой длины волны и тепловых повреждений разрешение очень низкое, так что изображения должны

быть большими, в результате чего невозможно, например, обеспечить невидимые коды защиты от мошенничества. [13], [18]

Эксимерные лазеры

Эксимерный лазер позволяет получить высокоскоростную, гибкую маркировку на производственной линии и предотвращает использование токсичных растворов для печати и лакирования. Короткие ультрафиолетовые волны способствуют разрешению оптической системы, что позволяет получать микронные элементы. [16]

Из недостатков технологии с использованием излучения эксимерного лазера стоит отметить образование мелкой ряби на поверхности образца в результате лазерной абляции, а также изменение химического состава поверхности. [19]

1.3.2.4. Недостатки лазерной маркировки

Методы маркировки, описанные выше, имеют несколько недостатков. Поскольку маркировка возможна только после того, как часть изделия, на которую наносится маркировка, нагрета до определенной температуры, существует опасность возникновения внутренних повреждений. Уровень температуры зависит от типа материала продукта и составляет около 500 ° С для пластмасс. Пластмассы с низким уровнем поглощения лазерного излучения практически не реагируют на лазерное воздействие, поэтому луч проходит через

пластиковый материал, не создавая видимой метки. Только после того, как интенсивность лазера резко возрастет или процесс повторяется несколько раз, можно получить слабую, очень низко контрастную метку. Однако эти процедуры могут создавать настолько сильное напряжение в матрице, что происходит разложение полимера. [15]

Второй недостаток связан с однородностью и качеством напечатанных символов. Лазерная маркировка Nd: YAG может функционировать как «оптический конденсатор», то есть определенные кристаллические структуры могут накапливать энергию между импульсами. Это явление объясняет увеличение зоны термического влияния. Проблемы однородности также связаны с CO₂ лазерной маркировкой.

Третья проблема, связанная с прямой гравировкой на поверхности изделия, заключается в том, что маркировки с хорошим контрастом и приемлемой резкостью обычно не производятся, и изделие загрязняется из-за дыма, возникающего в процессе гравировки. Наконец, эти методы не могут быть использованы для создания цветовой маркировки. [8]

1.3.2.5. Использование светопоглощающих добавок

В целях решения вышеописанных проблем лазерной маркировки, во многих работах было предложено использовать светопоглощающие добавки. На пластиках можно наносить информацию лазером путем добавления к ним

соответствующих поглотителей. Падающий свет поглощается частицами добавки и преобразуется в тепло, тем самым повышая температуру частиц пигмента. Если в сильно локализованной области пластика за счет поглощенного света генерируется больше тепла, чем может быть одновременно рассеяно в окружающую среду, в результате отмечается локальное нагревание и либо карбонизация пластика, либо химическая реакция пластика и/ или поглотителя, либо образование газа. Эти процессы приводят к изменению цвета материала и, следовательно, к маркировке пластика. [13]

Выбор типа и объема добавки обуславливается количеством, достаточным для нагрева полимерной матрицы, чтобы достичь вспенивания или обугливания смол, а также механизмом формирования контрастного цвета.

Светлая метка на темном фоне также может образовываться, когда добавка темного цвета, такая как технический углерод или пигмент темного цвета, комбинируется с полимером, и воздействие лазера приводит к испарению или обесцвечиванию добавки.

Темная маркировка также достигается за счет использования бесцветных добавок в спектре видимого света, но превращающихся в видимый темный или черный продукт при облучении лазерным излучением, находящимся за пределами видимого диапазона.

Цветные метки также могут быть получены на пластиках, которые были окрашены органическим красителем и неорганическим пигментом того же цвета и которые также содержат технический углерод. Эти цветные метки имеют тот же цвет, что и цвет фона пластика, но имеют более светлый тон. [17]

Единой лазерной добавки, которая решает все проблемы маркировки, не существует. Выбор добавляемого материала зависит от поставленной задачи маркировки, облучаемого пластика и используемого источника лазерного излучения. Далее будут приведены примеры добавок распространенных для маркировки прозрачных пластиков. [20]

В зависимости от необходимого результата в ряде работ предлагаются различные добавки для лазерной маркировки. Включение перламутровых пигментов в пластмассы с низким поглощением позволяет полимеру становиться восприимчивым к лазерному свету, следовательно, достигается высокая контрастная видимая метка при относительно низкой интенсивности лазера. [15]

Также поглощающая способность может быть улучшена с помощью таких пигментов, как оксиды металлов и слюда с размерами частиц около 2–3 мкм. [6]

Такие добавки как сажа, графит, каолин, слюда и тому подобное, приводят к увеличению скорости повышения температуры в локализованной части полимера, подвергаемой воздействию лазера. [17]

Одним из перламутровых пигментов является оксихлорид висмута (BiOCl). В работе [11] он был использован в качестве чувствительного к лазерному излучению компонента для полимерной матрицы с основой из термопластичного полиуретана (ТПУ). Образцы композита TPU/ BiOCl показали высококонтрастную черную маркировку на поверхности после лазерной обработки. Результаты показали, что вызванное лазером чернение на поверхности композита вызвано лазерным поглощением частиц BiOCl и локальным нагревом окружающих цепей ТПУ. Это привело к образованию аморфных черных карбонизованных материалов и восстановлению BiOCl до черного висмута. [11]

В непосредственной близости от перламутровых пигментов и пигментов с металлическим эффектом происходит тепловое изменение пластика, например карбонизация или вспенивание пластика, благодаря чему возможна маркировка изделия из пластика. Недостаток использования перламутровых пигментов или металлических блестящих пигментов или пигментов с металлическим эффектом заключается в том, что для получения удовлетворительного контраста после лазерной маркировки количество пигмента должно быть либо настолько концентрированным, что неизбежно приводит к окрашиванию перламутровым или металлическая окраска пластика. [21]

Чувствительные к лазерному излучению материалы, такие как слюда, оксид олова (SnO_2), диоксид титана (TiO_2) и оксид висмута (Bi_2O_3), способны поглощать энергию лазера и вызывать карбонизацию полимерных цепей, включенных в полимерную матрицу, для создания высококонтрастных изображений без повреждений поверхностей после лазерной обработки. [11]

Также было изучено влияние триоксида сурьмы (Sb_2O_3) на лазерно-маркировочные свойства термопластичного полиуретана (ТПУ). Визуальный и микроскопический анализы композитов ТПУ/ Sb_2O_3 после лазерной обработки показывают высококонтрастную черную маркировку, в зависимости от нагрузки Sb_2O_3 , размера частиц Sb_2O_3 и мощности лазерного луча. Частицы Sb_2O_3 поглощают энергию лазера и преобразуют ее в тепловую энергию. Это заставляет окружающую матрицу ТПУ превращаться в аморфный углерод, образуя контрастную маркировку. [14]

Недостатком является то, что оксид сурьмы очень токсичен, как и любое другое соединение сурьмы. В этом отношении этот лазерный маркировочный агент, с одной стороны, представляет опасность при производстве и переработке, а также для окружающей среды и людей в результате утилизации, с другой стороны. [21]

В работе [21] описываются сферические металлические частицы, использование которых позволяет получить высококонтрастную маркировку без окрашивания прозрачных пластиковых материалов. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что из-за сферической формы металлических частиц падающий свет не отражается направленным образом, в отличие от перламутровых пигментов или плоских металлических пигментов, и, следовательно, не воспринимается человеческим глазом как сильно отражающий пигмент. С другой стороны, сферические металлические частицы способны в высокой степени поглощать лазерное излучение и, следовательно, преобразовывать его в тепло. [21]

В каждом из описанных выше вариантов, добавка, поглощающая энергию лазера, способна поглощать свет предпочтительно в ближнем инфракрасном диапазоне, видимом диапазоне и/или ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Примеры добавок включают сажу, графит, силикаты циркония, силикаты кальция, цеолит, кордиерит, слюду, каолин, тальк и т.д. Типичные органические пигменты включают барий, филамид, гелиоген и тому подобное. Типичные неорганические пигменты включают диоксид титана, технический углерод, ультрамарин и тому подобное, и другие добавки, такие как фарфоровая глина, каолин, тальк и тому подобное. Заканчивают список возможных добавок фирменные пигменты со сложным проработанным составом. [17]

Интерес также представляет работа Н. У. Zheng и др. о получении нескольких цветов на полимерной основе: красного и зеленого, на первоначально прозрачных образцах CPV / PVA посредством фотохимических реакций, вызванных УФ-лазером. Это считается первым наблюдением индуцированного лазером многоцветного изображения в данной полимерной матрице. Используемая добавка в виде органического соединения вилогена также является прозрачной. Образец облучали эксимерным лазером KrF (длина волны 248 нм) при разной энергии излучения и количестве импульсов, в результате чего было получено два различных цвета (зеленый и красный). [22]

Наиболее актуальными являются протестированные разработки американских и европейских компаний, специализирующихся на производстве полимерных добавок. Компании Polyvel, Inc., Engelhard Corporation, Merck, Hoechst, Eckart GmbH Занимаются разработкой концентратов добавок для лазерной маркировки. В результате смешивания добавки с полимерной основой, становится возможным нанесение на пластиковую деталь лазерной маркировки с использованием Nd: YAG-лазера. Предлагаемые пигменты безопасны и могут быть использованы в сочетании с пищевой продукцией, а также позволяют получить другие цвета кроме черного, белого и градаций серого методом обесцвечивания. [20], [22]–[27]

1.4. Особенности структурной модификации ПЭТ в результате нагрева

Несмотря на то, что картина формирования структуры под действием лазерного излучения не совсем ясна, так как получаемый результат зависит от свойств материала и режима облучения, признается, что, когда на материал падает единичный лазерный импульс с высокой интенсивностью излучения, происходит следующее. Энергия лазера поглощается материалом и генерирует фотоэлектроны. Эти электроны затем передают свою кинетическую энергию решетке. Тепло рассеивается, материал плавится и происходит плавление или взрыв, что и определяет какой происходит механизм модификации полимерной матрицы. [28]

1.4.1. Пять основных механизмов маркировки

В практическом применении используются пять основных механизмов маркировки, каждый из которых связан с определенной группой материалов и длиной волны лазерного луча. Ключом к выбору наиболее подходящего метода является согласование материала с длиной волны лазерного луча, которая будет поглощаться только в областях поверхности.

1.4.1.1. Пенообразование и микротрещины

Пенообразование включает образование пузырьков газа в поверхностных областях при низких температурах. Это распространенный метод маркировки полимеров. Пузырьки окружены расплавленным материалом, который может обеспечить достаточный контраст для образования метки. Если температура немного повышается, пузырьки могут разбить поверхность, улучшая контрастность. Интенсивность лазера низкая, так как не требуется термическое разложение или абляция; изменяется только микроструктура поверхности. Если энергия лазера контролируется, пенообразование может привести к образованию пузырьков, которые рассеивают свет таким образом, что приводит к высокой контрастности маркировки. Также возникают микротрещины в результате поверхностного плавления. Уплотненный материал содержит множество микротрещин, которые рассеивают свет и обеспечивают контраст с подложкой. Если требуются мелкие детали, используется эксимерный лазер с более короткой длиной волны. [6], [20], [22]

1.4.1.2. Изменение цвета

Изменение цвета происходит, когда энергия поглощенного пучка нагревает материал до температуры, при которой индуцируется термическое разложение. В полимерах этот механизм называется обугливанием и обычно приводит к появлению черной метки. Этот метод не влияет на форму поверхности и в основном используется на специально пигментированных пластмассах. Используется, когда поверхность должна оставаться плоской. [6], [22]

1.4.1.3. Обесцвечивание

Цветные пигменты в специальных полимерах могут быть изменены фотохимической реакцией. Излучение с достаточно короткой длиной волны, такое как излучение эксимерного лазера, диссоциирует молекулы, вызывая изменение цвета и постоянную метку. [6], [22]

1.4.1.4. Гравировка

Гравировка включает в себя локальное плавление или испарение поверхности, обычно на глубину около 0,1 мм. Контраст обеспечивается различными оптическими свойствами разделенных / испаренных областей и подложки. Этот механизм обычно используется для маркировки пластика CO₂-лазерами. Гравировка желательна, когда требуется стойкая к истиранию марка. [6], [22]

1.4.1.5. Абляция

Маркировка путем абляции областей поверхности предполагает наибольший рост температуры, поскольку материал должен нагреваться выше температуры испарения. Таким образом, материал удаляется, часто с небольшим разрушением окружающей поверхности. В этом случае метка возникает в результате контраста между подложкой и удаленными областями. Альтернативно, это может быть применено к материалам, состоящим из нескольких слоев: удаляемый слой показывает нижележащую область, которая обеспечивает высокую контрастность - популярный метод маркировки полимеров. [6], [22], [29]

Было обнаружено, что некоторые абляционные фрагменты ПЭТ осаждаются на обрабатываемой поверхности. Абляция с быстрым выталкиванием материала из полимера происходит, когда достаточное количество полимерных связей вблизи поверхности было разорвано за время, сравнимое с длительностью лазерного импульса. Термическое разложение ПЭТ может происходить достаточно быстро. Степень разложения сильно зависит от излучения лазера. Принято считать, что абляция происходит, если к концу лазерного импульса разложение ПЭТ составляет не менее 10%. Этот критерий является произвольным, но разумным, и на практике прогнозируемые пороговые значения не очень зависят от точного используемого значения. [19], [20], [30]

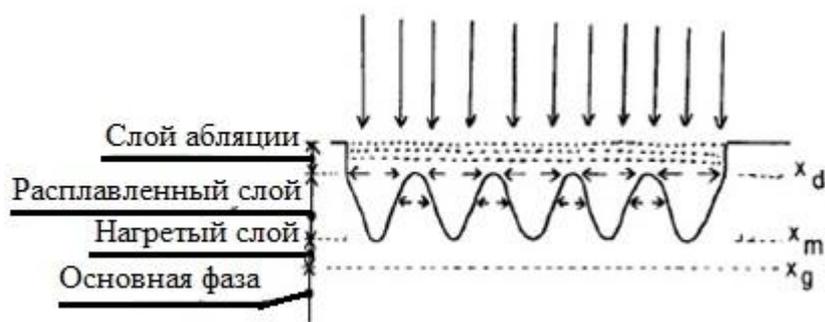


Рисунок 1 – Модель поверхности ПЭТ-пленки модифицированной эксимерным лазерным излучением [19]

На рисунке 1 показана схематическая модель поверхности аблированного полимера. Структура состоит из слоя абляции (от поверхности до x_d на диаграмме), слоя плавления (от x_d до x_m) и слоя, который нагревали выше температуры стеклования (от x_m до x_g). Толщина каждого слоя увеличивалась с увеличением энергии облучения.[19]

1.4.2. Образование пор вокруг светопоглощающих центров

Отдельное внимание стоит уделить вопросу модификации частиц добавки в ПЭТ-матрице. В результате воздействия лазерного излучения частицы добавки преобразуют падающий свет в тепло. Поглощение лазерного излучения частицами вызывает термическое разложение (пиролиз) полимера в окрестности перегретых частиц. В виду быстрого нагрева светопоглощающие центры быстро достигают температуры испарения полимера, что приводит к образованию пузырька воздуха вокруг полимера. Полученная структура представляет собой полимерную матрицу с распределенными в ней рассеивающими центрами путем накопления газообразных продуктов пиролиза. Сама частица может сохранить свою целостность или быть разрушенной, что не влияет на оптические характеристики материала, так как внешняя оболочка полученной поры рассеивает свет. [31], [32]

ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ ПЭТ И РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

2.1. Материалы и методы

2.1.1. Объект исследования

В качестве образцов использовался полиэтилентерефталат толщиной $H = 3$ мм с содержанием синего красителя и металлических наночастиц нитрида титана (TiN) в следующей пропорции (масс.): 0.9845 ПЭТ – 0.008 Краситель – 0.0075 наночастицы (НЧ), где функцию поглотителей падающего излучения выполняли НЧ.

2.1.2. Оборудование и методы исследования

В ходе экспериментов использовался иттербиевый импульсный волоконный лазер с длиной волны 1,07 мкм, длительностью импульсов 100 нс при частоте их следования от 20 до 100 кГц с максимальной средней мощностью 50 Вт. Лазерное пятно с диаметром от 50 до 80 мкм перемещалось по поверхности образца со скоростью от 0,001 до 7,8 м/с.

Модификация структур, сформированных в результате лазерного воздействия на полимерные матрицы, была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Auriga Carl Zeiss, работающем при 20 кВ. Оптическая микроскопия модифицированных областей в отраженном и

прошедшем свете проводилась с использованием микроскопа Zeiss Axio Imager. Пропускание и отражение образцов при нормальном падении света до и после лазерной обработки в спектральном диапазоне 300 – 1100 нм исследовалось с помощью спектрофотометра СФ-56 при области регистрации от 1 до 5 мм. Пропускание и отражение центров рассеяния света, сформированных в процессе лазерной обработки, регистрировалось с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К Ю-30.54.072 с областью регистрации от 5 до 100 мкм. На МСФУ-К Ю-30.54.072 оценивалась степень светорассеяния образцов через диффузное отражение при падении света под углом 45° к исследуемой поверхности.

2.2. Результаты и обсуждение

2.2.1. Изменение оптических характеристик

В результате воздействия лазерного излучения на полимерную матрицу было получено контрастное изображение (Рисунок 2 а). Нагрев образца приводил к изменению внешнего вида материала и его оптических характеристик. Область контрастного изображения была исследована с помощью оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете (Рисунок 2 б, с). Из полученных снимков видно, что в областях лазерной обработки происходила модификация структуры полимера в виде микрообластей, отражающих и не пропускающих падающий свет.

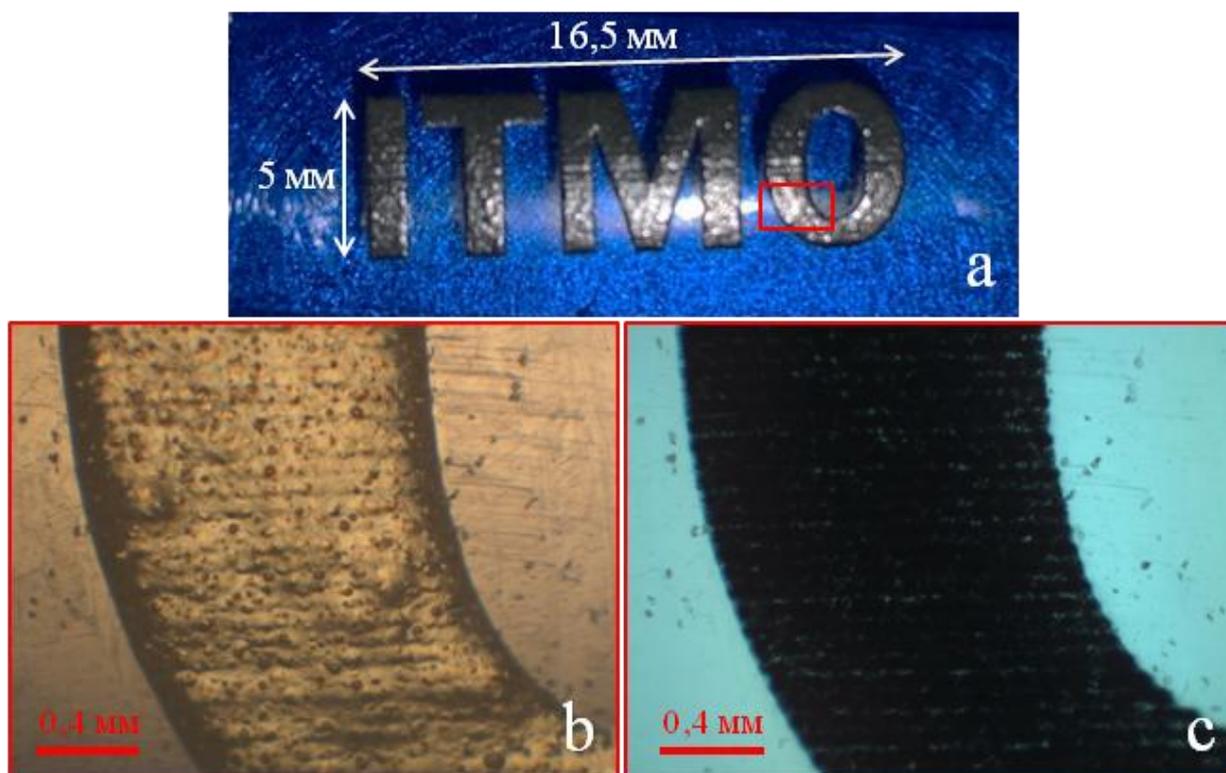


Рисунок 2 – Фотография изображения (а), полученного в результате лазерной обработки; оптическая микроскопия модифицированной области в отраженном (b) и прошедшем свете (с)

Для более детального исследования особенностей изменения оптических свойств материала в результате лазерной модификации его структуры, а также влияния режимов облучения на изменение спектральных характеристик, были подготовлены 3 образца. Каждый из образцов представлял собой квадрат со стороной 12 мм, записанный построчным сканированием лазерного пучка со скоростью v без перекрытий между строками. Количество импульсов $N = (d/v)f$, приходящих в область лазерного воздействия, зависело также от диаметра лазерного пятна d в плоскости обработки и частоты следования импульсов f . При подготовке образцов количество импульсов $N \leq 1$, т.е. сканирование в каждой строке также проводилось без перекрытий. При облучении варьировалась средняя мощность излучения P при постоянной длительности импульсов τ (Таблица 1). В результате, каждый из образцов представлял собой область модификации структуры полимера, сформированной за время действия одного лазерного импульса с различной плотностью энергии (fluence) $F = 8P/(f\pi d^2)$. Визуально

образцы отличались контрастностью, а результаты оптической микроскопии показали изменение количества и размеров микрообластей (Рисунок 3 а). Такие микрообласти должны были сильно рассеивать и поглощать падающий свет, не пропуская его через полимер, что и объясняло зависимость контрастности изображения от объемной доли таких включений в зоне лазерной обработки. При дальнейшем исследовании подобные микрообласти рассматривались в качестве центров светорассеяния.

Таблица 1 – Режимы лазерной обработки

Режим №	P, Вт	f , кГц	τ , нс	d , мкм	v , м/с	N	F , Дж/см ²
1	22.5	100	100	80	15	1	8.95
2	30	100			15	1	11.94
3	50	20			5	1	99.47
4	25	50			0.9	5	19.89

После записи областей с модифицированной структурой полимера были измерены спектральное пропускание и отражение образцов (Рисунок 3 b, c). Из данных оптической спектроскопии можно отметить, сохранение минимума пропускания в спектральном диапазоне 550 – 650 нм, а также уменьшение пропускания и отражения света в УФ-синем (350 – 500 нм) и красном-ИК (700 – 1100 нм) областях спектра с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Спектральный минимум в диапазоне 550 – 650 нм обусловлен наличием красителя/пигмента и наночастиц TiN в матрице материала. Снижение пропускания в совокупности со снижением отражения падающего света во всем спектральном диапазоне обусловлено наличием центров светорассеяния, на которых и происходило ослабление излучения. Стоит отметить, что для всех образцов лазерной обработки характерно наличие минимума, свидетельствующего о сохранении некоторого количества красителя и наночастиц в матрице материала. Таким образом, лазерная обработка материала приводила к образованию центров светорассеяния, которые можно рассматривать

в виде включений второй фазы, расположенных в матрице. Функцию матрицы выполнял материал, оптические характеристики которого соответствовали образцу до лазерной обработки. Отметим также, что область модификации структуры в виде слоя располагалась вблизи облучаемой поверхности, а ее толщина была много меньше толщины образца.

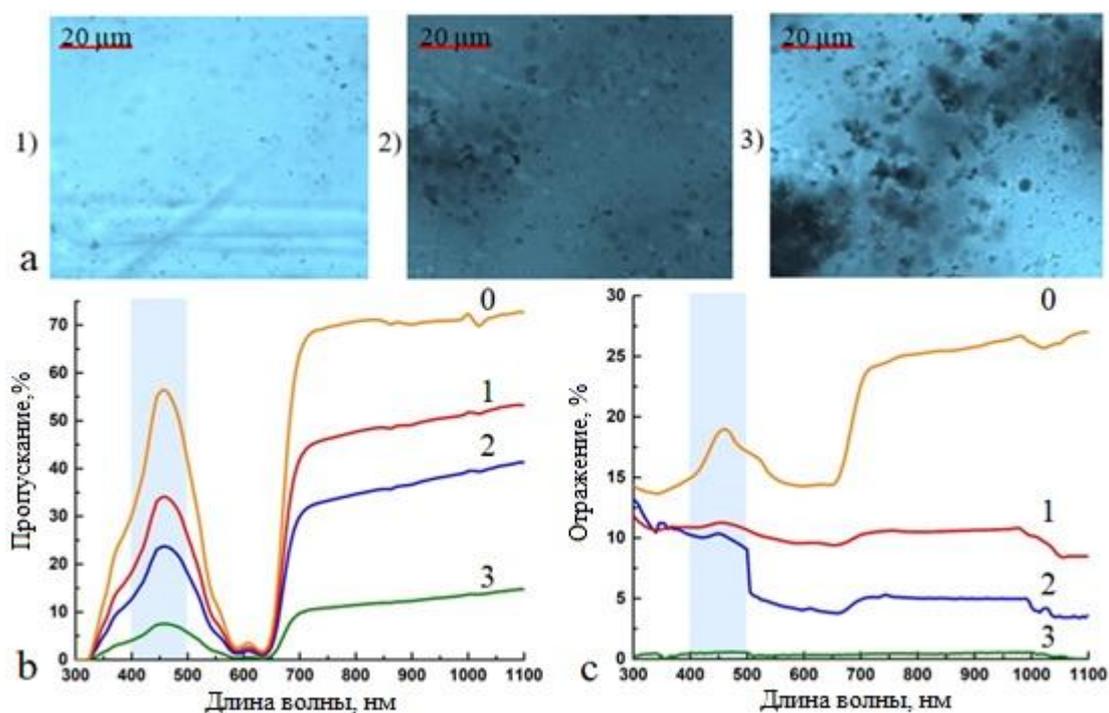


Рисунок 3 – Оптическая микроскопия (а) модифицированных областей (1, 2, 3 из Таблицы 1), спектры пропускания (б) и отражения (с) матрицы ПЭТ с НЧ до (0) и после (1, 2, 3) лазерной обработки

Степень светорассеяния образца оценивалась через диффузное отражение на MSFU-K Yu-30.54.072 при падении света под углом 45° к исследуемой поверхности. Значительное повышение диффузного отражения образца после лазерной обработки свидетельствовало о повышении светорассеяния модифицированного слоя (Рисунок 4).

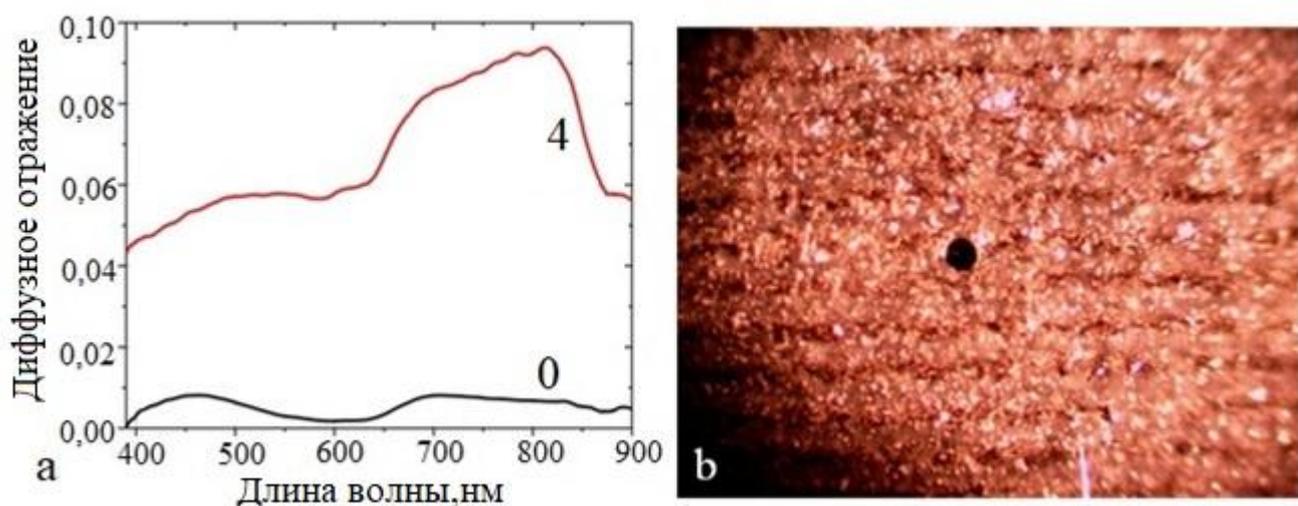


Рисунок 4 – Диффузное отражение (а) поверхности ПЭТ с НЧ до (режим 0) и после лазерной обработки (режим 4 из таблицы 1), оптическая микроскопия (b) фотометрической области (режим 4)

По результатам оптической спектроскопии слоев с модифицированной структурой было подтверждено повышение отражения и снижение пропускания после лазерной обработки полимера. Контрастность формируемого изображения определялась объемной долей центров светорассеяния, а именно, концентрацией, размером и однородностью заполнения ими модифицированного слоя. Объемная доля центров зависела от режимов лазерного облучения, в данном случае от плотности энергии падающего излучения. Влияние центров светорассеяния на изменение спектральных характеристик материала в результате лазерной обработки было оценено по нормальному отражению и пропусканию от единичного центра (Рисунок 5).

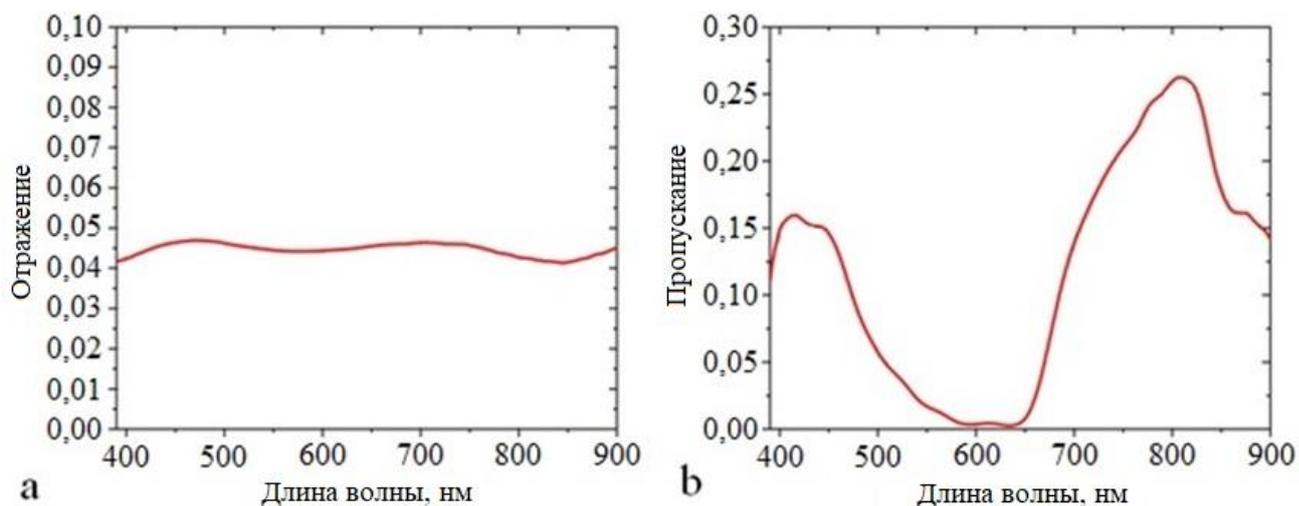


Рисунок 5 – Спектральное отражение (а) и пропускание (b) центров светорассеяния

Нормальное отражение света от единичного центра светорассеяния составило значение около 0.045 во всем спектральном диапазоне, что справедливо для точечного рассеивателя света. Спектр пропускания единичного центра по форме повторяет спектр пропускания облученной ПЭТ-матрицы, однако, его интенсивность была значительно ниже. Сохранились максимумы пропускания в диапазоне 400-450 нм и вблизи 810 нм, а также минимум пропускания в диапазоне 550-650 нм. Таким образом, спектральные характеристики единичного центра светорассеяния повторяли спектральные характеристики модифицированного слоя, а значит, предопределяли их.

2.2.2. Механизмы формирования центров рассеяния света

Так как ПЭТ-матрица является оптически прозрачной для лазерного излучения, то наиболее вероятной причиной модификации структуры в

результате облучения стало поглощение падающего излучения на наночастицах TiN и других неоднородностях, равномерно расположенных по всему объему материала. Наночастицы, поглощающие лазерное излучение, нагревались и передавали тепло окружающей их полимерной матрице. Под действием лазерного излучения происходило выгорание органических молекул красителя, поэтому он в процессе образования центров светорассеяния не участвовал. Далее рассматривалась ПЭТ-матрица и наночастицы TiN, температура разложения которых была выше температуры фазовых превращений матрицы.

Наносекундные лазерные импульсы обеспечивали быстрый нагрев наночастиц, а их малый размер становился причиной быстрого оттока тепла в окружающий материал. Нагрев наночастиц приводил к достижению температуры испарения и деградации ПЭТ-матрицы, в результате чего происходило зарождение и развитие области парогазовой фазы, которая при остывании формировала микрополость и становилась причиной деструкции полимера вокруг наночастицы. Внутренняя поверхность полостей была покрыта глобулами, представляющими собой продукты деструкции полимерной матрицы и наночастицы. Внешняя структура таких полостей более уплотнена и в некоторых случаях была кристаллической. Действие высоких температур и давления приводили к частичной карбонизации матрицы, которая в некоторых режимах сменялась кристаллизацией полимера при удалении от центра микрополости. Высокий градиент температур, возникающий вблизи наночастиц, обеспечивал локализацию образующейся области, о чем свидетельствуют данные СЭМ (Рисунок 6).

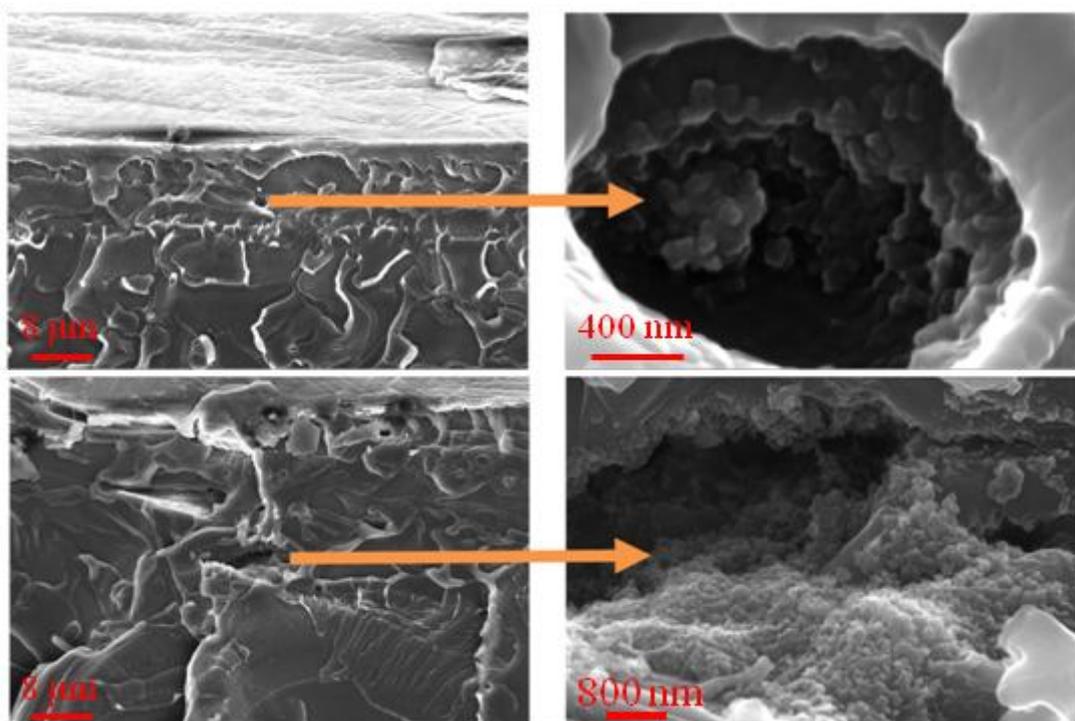


Рисунок 6 – Пористая структура в матрице ПЭТ с НЧ

При высокой плотности энергии в результате быстрого нагрева и охлаждения на поверхности образца происходило формирование микрократера с выбросом продуктов разрушения на его края (Рисунок 7). Такие лазерно-индуцированные центры светорассеяния, формируемые на поверхности и в объеме образца, изменяли оптические характеристики материала в области модификации его структуры. Размер центров светорассеяния определялся не только размером полости, но также и размером кристаллической фазы, формируемой вокруг нее. Концентрация и размер таких центров оказывали влияние на рассеяние света в широком оптическом диапазоне, что подтверждалось данными оптической спектроскопии модифицированных слоев. Спектральные характеристики центров светорассеяния указывали на их слабое поглощение и пропускание (Рисунок 5), что характерно для микрополостей и кристаллической фазы и не свойственно для углерода – основного продукта деструкции ПЭТ-матрицы.

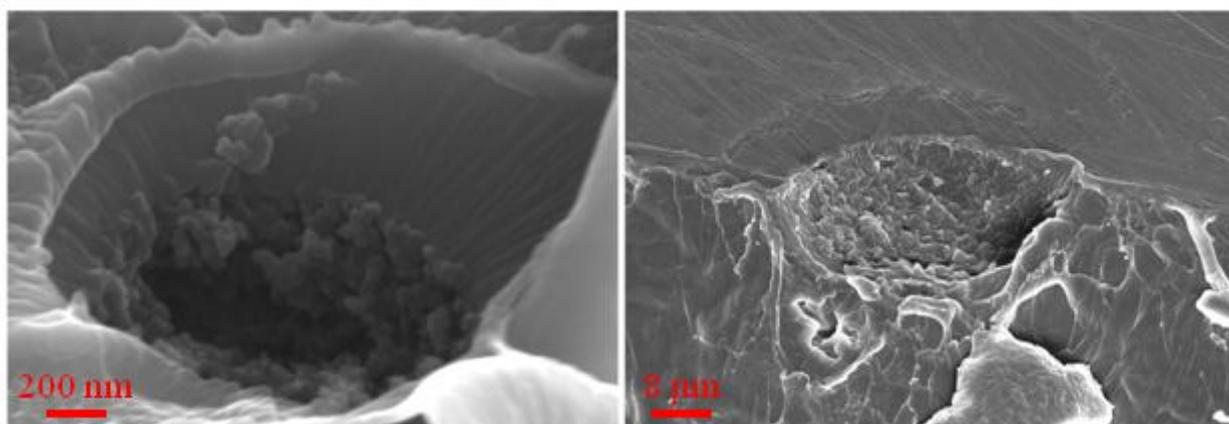


Рисунок 7 – Морфология структуры внутренней поверхности поры, где отчётливо видно выталкивание продуктов разрушения из центра области модификации на её периферию

Короткая длительность импульсов и размер центров поглощения, которые много меньше лазерного пятна, обеспечивали взрывной характер формирования микро- и наноразмерных полостей во время действия лазерного импульса. Поэтому концентрация центров светорассеяния накапливалась от действия каждого, отдельно взятого, импульса. Для формирования кристаллической фазы за пределами микрополости требовалось значительно больше времени, необходимого для прогрева матрицы, зарождения и роста кристаллов. Следовательно, степень кристаллизации полимерной матрицы зависела от частоты следования лазерных импульсов, а также их энергии. По этой причине лазерную обработку следует рассматривать в виде двух взаимосвязанных процессов:

- формирование микро- и наноразмерных полостей в результате деструкции полимерной матрицы от поглощающих лазерное излучение наночастиц (оптический пробой в объеме и абляция на поверхности образца);
- кристаллизация полимерной матрицы за пределами полости в результате действия высокой температуры и давления (формирование теплового источника на глубину проникновения лазерного излучения от поверхности образца и ограниченного в плоскости обработки размером лазерного пятна, источником тепла являются микро- и наноразмерные полости).

Основываясь на механизме лазерной модификации структуры полимеров и оптических характеристиках модифицированных слоев, было предложено рассматривать такие слои в виде эффективной среды, для которой характерны собственные значения показателя преломления и экстинкции. Оптические константы такой эффективной среды не равномерны по толщине слоя и определялись характером распределения центров светорассеяния от облученной поверхности вглубь образца (Рисунок 8). Для учета распределения центров светорассеяния по их размерам было принято рассматривать объемную долю таких центров в слое $\nu(h)$. Из результатов СЭМ (Рисунок 9) следует отметить наличие пороговой интенсивности, необходимой для модификации структуры полимера, ниже которой изменение структуры не наблюдалось, а также экспоненциальный закон изменения $\nu(h)$ по толщине слоя. Таким образом, для всех модифицированных слоев характерно наличие максимального ν_{max} и минимального ν_{min} значений объемной доли центров светорассеяния. Максимальное значение ν_{max} достигалось вблизи поверхности образца, подверженной лазерной обработке. Минимальное значение ν_{min} соответствовало границе между модифицированным слоем и необработанным материалом (Рисунок 8).

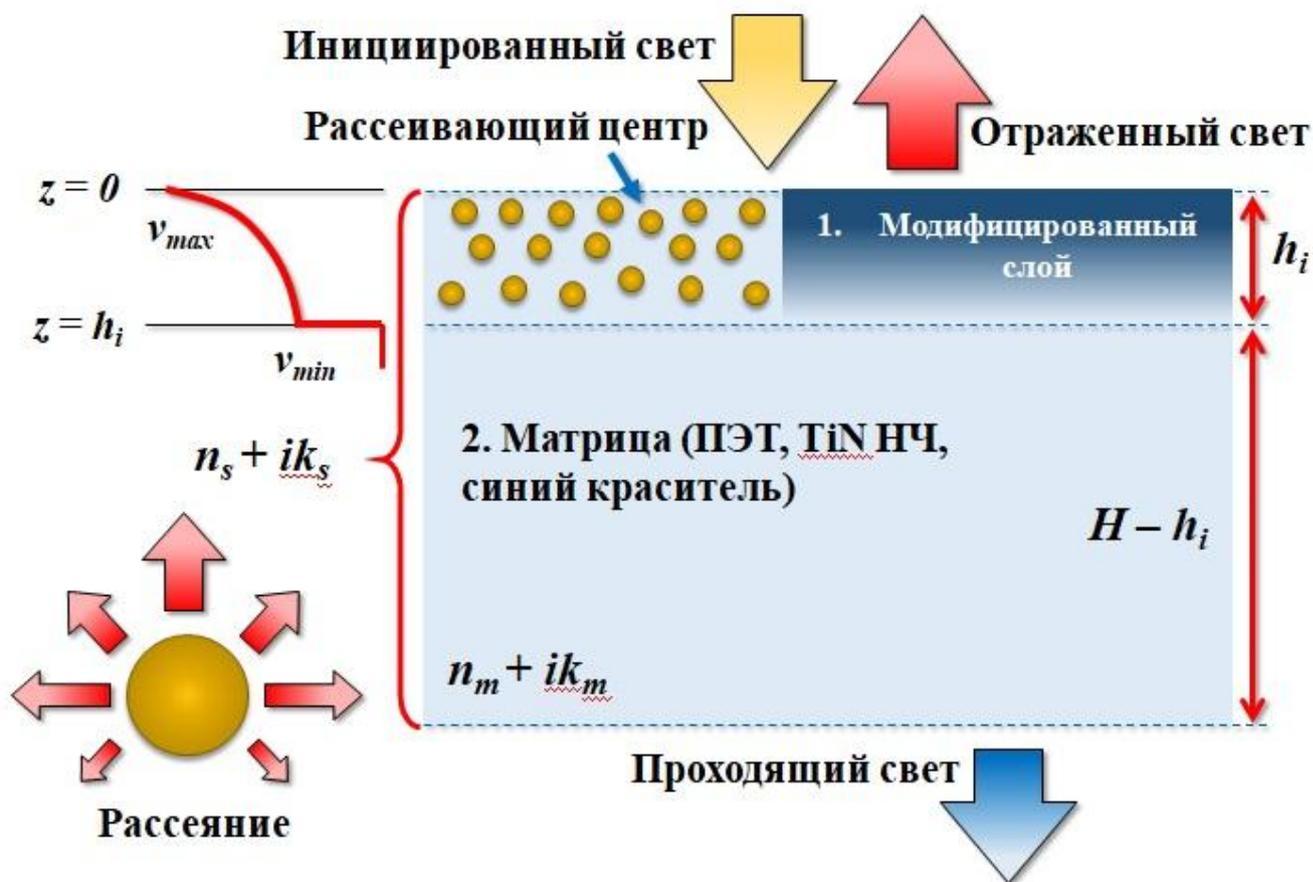


Рисунок 8 – Схема эффективной среды модифицированного лазерным излучением образца

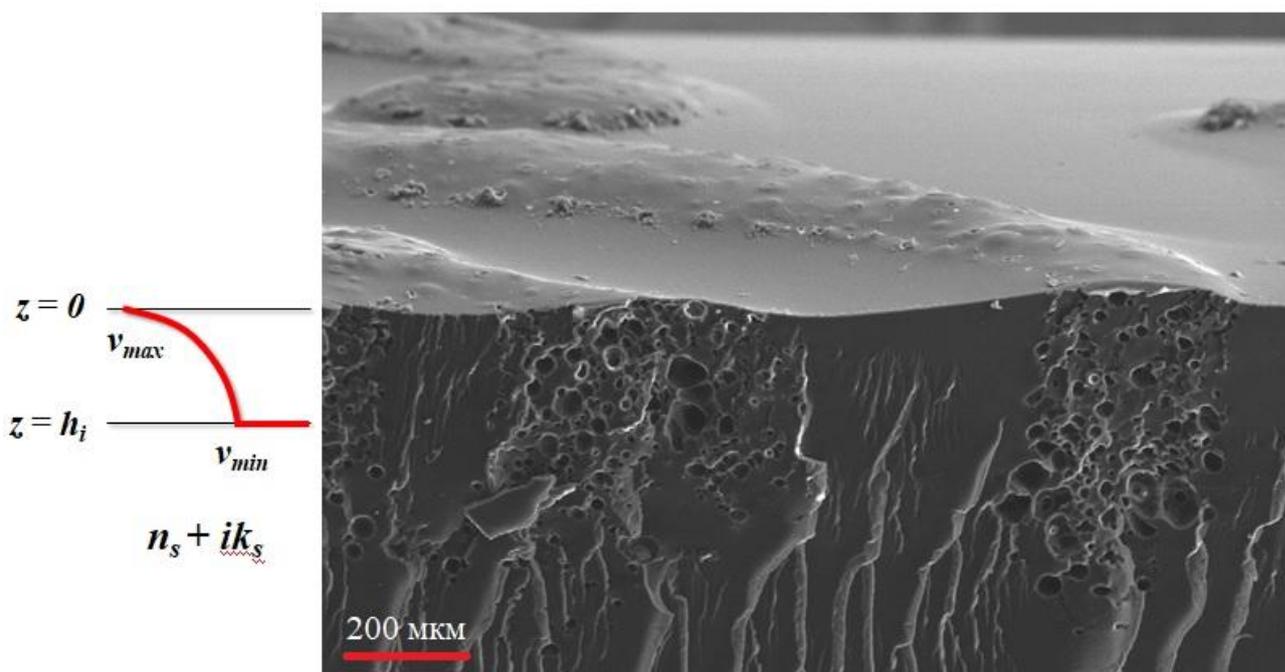


Рисунок 9 – Распределение включений второй фазы в объеме полимерной матрицы

2.2.3. Характеризация оптических свойств

Для характеристики оптических свойств материала до и после лазерной обработки, а также оценки качества формируемых областей, использовались спектральные методы анализа. По данным спектрального пропускания и отражения (спектральное пропускание (T_m) и отражение при нормальном падении света (R_m)), приведенных на рисунке 3, б и с, были вычислены показатель преломления n , экстинкция k и коэффициент поглощения α (1/см) для слоя толщиной h . Была решена система следующих уравнений [33]:

$$\begin{cases} T_m = \frac{(1-R_F)^2 \exp(-\alpha h)}{1-R_F^2 \exp(-2\alpha h)}, \\ R_m = R_F [1+T_m \exp(-\alpha h)], \end{cases} \quad (1)$$

где R_F – коэффициент внутреннего отражения, который можно определить как уравнение Френеля [34]

$$R_F = \left| \frac{n-ik-1}{n-ik+1} \right|^2 = \frac{(n+1)^2 + k^2}{(n-1)^2 + k^2}. \quad (2)$$

С использованием измеренных значений T_m , R_m и выражения (1) внутреннее отражение может быть вычислено следующим образом [33]

$$R_F = L_m - \sqrt{L_m^2 - \frac{R_m}{(2-R_m)}}, \quad L_m = \frac{2+T_m^2 - (1-R_m)^2}{2(2-R_m)}. \quad (3)$$

Экстинкция и показатель преломления образцов выражались через измеренные спектральные характеристики по выражениям вида:

$$\begin{cases} k = \frac{\lambda}{4\pi h} \ln \left[\frac{R_F - T_m}{R_m - R_F} \right], \\ n = \frac{1+R_F}{1-R_F} \pm \left[\frac{4R_F}{(1-R_F)^2} - k^2 \right]^{1/2}. \end{cases} \quad (4)$$

Коэффициент поглощения α выражался через экстинкцию $\alpha = 4\pi k/\lambda$, где λ – длина волны источника излучения. Были вычислены оптические константы

образцов до облучения n_m, k_m , а также после обработки n_{si}, k_{si} ($i = 1,2,3$, Рисунок 10). С помощью выражений (1-4) и спектральных характеристик центров светорассеяния (Рисунок 5) аналогичным образом вычислялись их показатель преломления n_p и экстинкция k_p . Поскольку спектральные измерения проводились с помощью микроскопа-спектрофотометра, где фотометрическая область локализовалась только в вершине светового конуса объектива микроскопа, то влияние оптических свойств образца на результат измерения сводилось к минимуму. В ходе измерений регистрировалось зеркальное (или нормальное) отражение и пропускание центров светорассеяния, что позволило при расчете оптических констант использовать выражения (1-4).

По результатам вычислений были определены показатели преломления и экстинкции образцов до лазерной обработки n_m, k_m и после n_{si}, k_{si} . На основании этих данных была отмечено постепенное снижение показателя преломления и увеличение экстинкции с увеличением плотности энергии падающего излучения. То есть с увеличением концентрации центров светорассеяния экстинкция образцов возрастала, а показатель преломления снижался.

Для более детального исследования аналогичным методом были обработаны спектры пропускания и отражения центров светорассеяния. Здесь отчетливо видно, что для центра светорассеяния характерно снижение показателя преломления до значения 1.5. Экстинкция таких центров возрастает на 1-2 порядка.

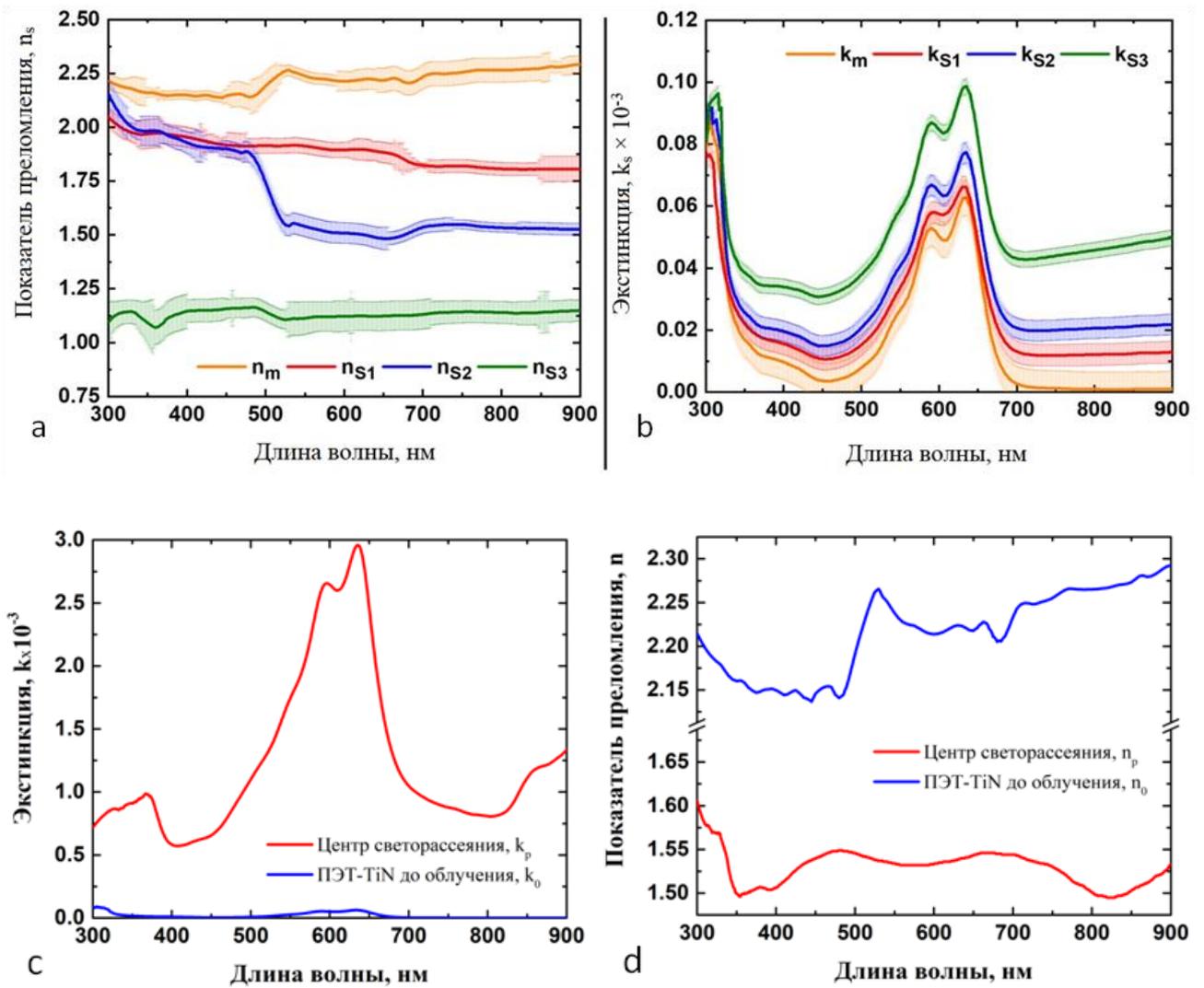


Рисунок 10 – Показатель преломления (а, с) и экстинкция (b, d): образцов до (0 для n_m, k_m) и после (1 – 3 для n_{s1}, k_{s1}) лазерной обработки, центров светорассеяния (n_p, k_p)

По результатам спектроскопии был вычислен такой важный для практической значимости параметр, как контрастность в виде следующих выражений:

$$K1_{Ri} = 2 \left| \frac{R_m - R_{si}}{R_m + R_{si}} \right|, \quad (5)$$

$$K2_{Ri} = \frac{2}{\lambda} \sum \left| \frac{R_m - R_{si}}{R_m + R_{si}} \right|, \quad (6)$$

где $K1_{Ri}$ - это спектральная характеристика контрастности, $K2_{Ri}$ - это усредненное значение контраста по спектральному диапазону λ . По экспериментальным данным были определены следующие значения $K2_{R1} = 0,84$,

$K2_{R2} = 1,42$, $K2_{R3} = 2,57$. По выражению (5) был рассчитан спектральный контраст образцов 1-3 относительно исходного материала (Рисунок 11). Как видно из представленных данных, с увеличением плотности энергии лазерного излучения контраст области маркировки возрастал и выравнивался во всем спектральном диапазоне.

Контрастность изображения повышалась с увеличением плотности энергии и, соответственно, ростом концентрации центров светорассеяния и их размера. С увеличением количества центров светорассеяния и их укрупнения повышалась объемная доля таких центров в модифицированном слое в виде области маркировки.

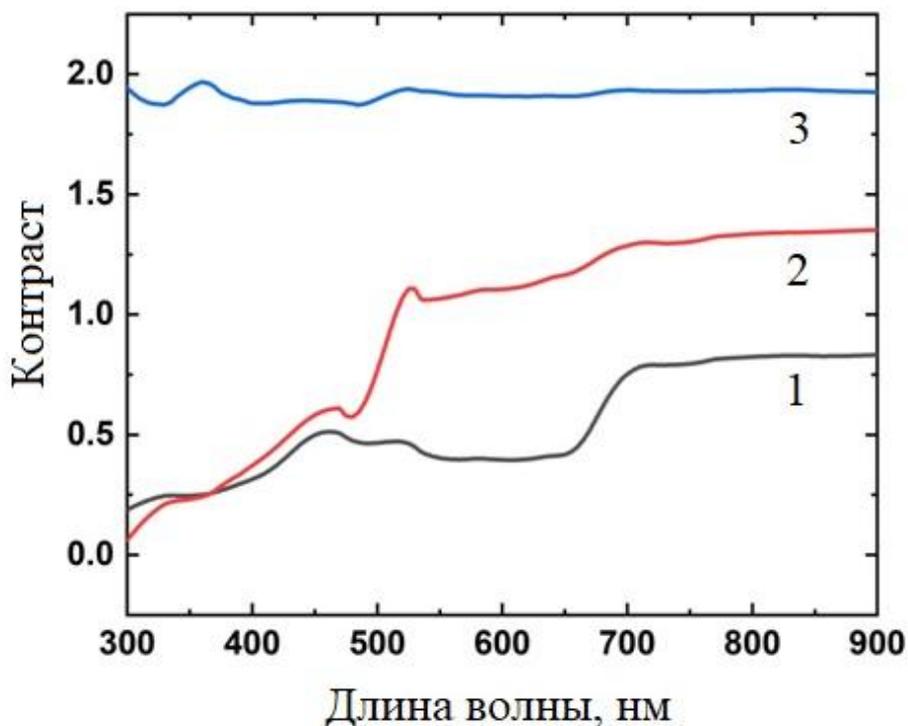


Рисунок 11 – Спектральный контраст модифицированных областей (1, 2, 3 из Таблицы 1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы была показана возможность формирования контрастных изображений на ПЭТ с наночастицами TiN в результате лазерной обработки излучением ближнего ИК. Экспериментально подтверждено, что с увеличением плотности энергии лазерных импульсов происходило увеличение концентрации и размеров центров светорассеяния, снижение пропускания (в 3-4 раза) и зеркального отражения (в 4-7 раз), а также увеличение диффузного отражения (в 5-9 раз) областей маркировки. Выявлено, что оптические характеристики областей лазерной обработки определялись оптическими свойствами центров светорассеяния, их концентрацией и размером. Центры светорассеяния представляли собой микро- и наноразмерные полости, окруженные в некоторых случаях кристаллической фазой. Контраст формируемых изображений определялся объемной долей центров светорассеяния, которая зависела от режимов лазерного облучения, в данном случае, от плотности энергии падающего излучения.

Таким образом, в результате проведенной работы была достигнута поставленная цель исследования и описаны механизмы лазерной маркировки ПЭТ с НЧ нитрида титана, а также рассмотрен спектр возможных применений и особенностей маркированного ПЭТ и композитов на его основе.

Практические исследования проводились в рамках сотрудничества университета ИТМО и компаний «Лазерный центр» и «АПГ Восточная Европа». Данная технология была отработана на производстве изготовления бутылок при маркировке преформ и дальнейшем выдуве продукции. Основным требованием заказчика являлось получение контрастного изображения на ПЭТ-композитах с помощью лазерного излучения ближнего ИК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. B. Tarigan, “ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ: НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕЦИКЛИНГА,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013, doi: 10.1017/SVO9781107415324.004.
- [2] D. L. T. BEYNON, *Plastics Packaging*, vol. 25, no. 1. 1972.
- [3] “Patent. Laser engraving methods and compositions, and articles having laser engraving thereon,” 2007.
- [4] S. Boesen, N. Bey, and M. Niero, “Environmental sustainability of liquid food packaging: Is there a gap between Danish consumers’ perception and learnings from life cycle assessment?,” *J. Clean. Prod.*, vol. 210, pp. 1193–1206, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.055.
- [5] A. O. and H. W. Helena Lindh, “Consumer Perceptions of Food Packaging: Contributing to or Counteracting Environmentally Sustainable Development?,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 29, no. January, pp. 399–412, 2013, doi: 10.1002/pts.
- [6] J. C. Ion, “Chapter 15 - Marking,” in *Laser Processing of Engineering Materials*, J. C. Ion, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 384–394.
- [7] J. Puetz and M. A. Aegerter, “Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4495–4501, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.086.
- [8] D. R. Alexander and M. S. Khlif, “Laser marking using organo-metallic films,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 55–70, 1996, doi: 10.1016/0143-8166(95)00046-1.
- [9] R. C. S. and H. G. M. Hofmann, F. Breitenfellner, N. Bihler, “High Contrast and

- intact Surface - a Challenge in Laser Marking of Plastics,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [10] S.-L. Chen-Kuei CHUNG, Mengyu Wu, En-jou Hsiao, Yun Lin, “Marking CO₂ laser-transparent materials by using absorption-material-assisted laser processing,” 2010.
- [11] Z. Cao et al., “Laser-induced blackening on surfaces of thermoplastic polyurethane/BiOCl composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 141, pp. 33–40, 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.004.
- [12] “Patent. CN Laser marked plastic and preparation method thereof.pdf.” .
- [13] F. P. Markus Hammermann, Gero Nordmann, Ralf Neuhaus, Nobert Wagner, Claudia Sierakowski, Arno Bohn, “Nanoparticulate metal boride composition and its use for identification-marking plastic parts,” 2009.
- [14] J. Cheng, H. Li, J. Zhou, Z. Cao, D. Wu, and C. Liu, “Influences of diantimony trioxide on laser-marking properties of thermoplastic polyurethane,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 154, pp. 149–156, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.031.
- [15] J. D. Babich, *The Enhancement of Laser Marking Plastic Polymers with Pearlescent Pigments*. Plastics Design Library, 1999.
- [16] G. Ricciardi, M. Cantello, and G. S. Aira, “Marking of Computer Keyboards by Means of Excimer Lasers,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 191–196, 1996, doi: 10.1016/S0007-8506(07)63045-5.
- [17] A. H. Gerber, “Patent US006022905A, Controlled color laser marking of plastics,” 1994.
- [18] E. M. Axel Kupisiewicz, “Patent US 2008/0304525 A1, Method for internal laser marking in transparent materials and device for implementing sad method,” 2008.
- [19] H. Watanabe and M. Yamamoto, “Laser Ablation of Poly (ethylene terephthalate

-),” John Wiley Sons, pp. 1203–1209, 1997.
- [20] S. R. Sabreen, “New Technologies for High Speed Color Laser Marking of Plastics,” *Plast. Decor.*, 2004.
- [21] W. Z. Marco Greb, Martin Schaal, Thomas Schuster, “Use of spherical metal particles as laser-marking or laser-weldability agents, and laser-markable and/or laser-weldable plastic,” 2008.
- [22] H. Y. Zheng, D. Rosseinsky, and G. C. Lim, “Laser-evoked coloration in polymers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, no. 1–4, pp. 191–195, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.10.008.
- [23] “Additive concentrate facilitates laser marking,” *Plast. Addit. Compd.*, vol. 10, no. 4, p. 9, 2008, doi: 10.1016/s1464-391x(08)70114-4.
- [24] “Eckart presents aluminium laser-marking pigment,” *Addit. Polym.*, vol. 2008, no. 2, p. 3, 2008, doi: 10.1016/s0306-3747(08)70025-3.
- [25] “Engelhard’s new pigment for laser marking,” *Addit. Polym.*, no. 12, pp. 4–6, 2004, doi: 10.1016/s0306-3747(99)90044-1.
- [26] T. Lds, I. Rmp, A. Merck, I. Rmp, L. World, and W. Iriotec, “Merck presents new effect pigments for laser marking and rotomoulding,” *Addit. Polym.*, vol. 2015, no. 8, pp. 1–2, 2015, doi: 10.1016/s0306-3747(15)30096-8.
- [27] G. Technologies, “Merck reveals high-contrast laser marking pigment,” *Addit. Polym.*, vol. 2017, no. 8, pp. 4–5, 2017, doi: 10.1016/s0306-3747(17)30144-6.
- [28] A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. Richardson, and L. Canioni, “Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited],” *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 5, p. 866, 2011, doi: 10.1364/ome.1.000866.
- [29] H. Yagy, “Visible laser microfabrication of transparent plastic using Au nanoparticles-dispersed polymer film,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no.

- 9, pp. 1153–1158, 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.03.001.
- [30] G. A. Oldershaw, “Excimer laser ablation of polyethylene terephthalate. Prediction of threshold fluences from thermolysis rates,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 186, no. 1, pp. 23–26, 1991, doi: 10.1016/0009-2614(91)80186-2.
- [31] K. Setoura, S. Ito, and H. Miyasaka, “Stationary bubble formation and Marangoni convection induced by CW laser heating of a single gold nanoparticle,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 2, pp. 719–730, 2017, doi: 10.1039/c6nr07990c.
- [32] K. S. Zelenska, S. E. Zelensky, L. V. Poperenko, K. Kanev, V. Mizeikis, and V. A. Gnatyuk, “Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 76, pp. 96–100, 2016, doi: 10.1016/j.optlastec.2015.07.011.
- [33] E. Nichelatti, “Complex refractive index of a slab from reflectance and transmittance: Analytical solution,” *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 4, no. 4, pp. 400–403, 2002, doi: 10.1088/1464-4258/4/4/306.
- [34] P. C. S. Kasap, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 2nd ed. 2017.